PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-297478

(43) Date of publication of application: 29.10.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/22

H05B 33/14

(21)Application number: 10-114324

(71)Applicant:

IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing:

09.04.1998

(72)Inventor:

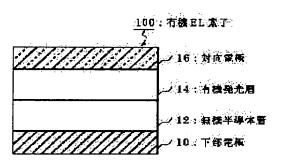
HOSOKAWA CHISHIO

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve light-emitting efficiency by including an amorphous or microcrystal material in an inorganic nondegenerate semiconductor layer, and imparting band gap energy larger than the band gap energy of an organic lightemitting layer.

SOLUTION: An organic EL element 100 has successively laminated structure of a lower electrode 10 as a first electrode layer, an inorganic nondegenerate semiconductor layer 12, an organic light-emitting layer 14 and a counter electrode 16 as a second electrode layer. Since the inorganic nondegenerate semiconductor layer 12 is formed of an amorphous or microcrystal material, the surface becomes flat. As a result, the lightemitting efficiency is improved since the generation of a leakage current caused by a recess/projection of the surface can be prevented. Band gap energy of the inorganic nondegenerate semiconductor layer 12 is desirably set to 2.7 to 6 eV. The inorganic nondegenerate semiconductor layer 12 is preferably mainly composed of oxide or oxide nitride containing one or more kinds of elements among Yb, Al, Ga, In, Zn, Cd, Mg, Si, Ta and Sb.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

	, 3		,	•
	•			
_				

(19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出顧公開番号

特開平11-297478

(43)公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 5 B 33/22

識別記号

FΙ

H 0 5 B 33/22

Z

33/14

33/14

A

審査請求 未請求 請求項の数9 FD (全 8 頁)

(21)出顧番号

(22)出願日

特願平10-114324

平成10年(1998) 4月9日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 細川 地潮

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74)代理人 弁理士 渡辺 喜平

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【課題】 発光効率の向上させた有機EL素子の提供。 【解決手段】 下部電極10上に、無機非縮退半導体層 12. 有機発光層14および対向電極16を順序に形成 した構造を有し、無機非縮退半導体層 12を、バンドギ ャップエネルギーが2.9eVの、非晶質材料のIn-Zn-Al-Oでもって形成してある。

100:有機EL案子 ノ16:対向電極 /14:有機発光層 12:無機半導体層 10:下部電極

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1電極層、無機非縮退半導体層、有機 発光層を含む一層以上の有機層および第2電極層を順次 に積層した構造を有し、

前記無機非縮退半導体層は、非晶質材料または微結晶材料を含み、かつ、有機発光層のパンドギャップエネルギーよりも大きなパンドギャップエネルギーを有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーを 2.7 e V ~ 6.0 e V の範囲内の値としたことを特徴 とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記無機非縮退半導体層を、正孔伝導性としたことを特 徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 請求項1~請求項3のいずれか一つの請求項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記無機非縮退半導体層を、電子伝導性としたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 請求項1~請求項4に記載のいずれか一つの請求項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記無機非縮退半導体層を、Ba、Ca、Sr、Yb、AI、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、SbおよびZnの元素のうちのいずれかの元素含む酸化物または酸化窒化物を主成分としたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記無機非縮退半導体層を、InおよびZn、In、ZnおよびAlAl、ZnおよびSi、In、ZnおよびSi、In、ZnおよびSb、In、ZnおよびYb、In、ZnおよびTaの組み合わせのうち、いずれかの組み合わせの元素を含む、酸化物または酸化窒化物としたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 請求項1~請求項6のいずれか一つの請 40 求項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子におい て、

前記無機非縮退半導体層中のキャリア濃度を、 10^{19} c $m^{-3}\sim 10^{12}$ c m^{-3} の範囲内の値としたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 請求項1~請求項7のいずれか一つの請求項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記無機非縮退半導体層中の局在準位の密度を、 10^{17} なる。このため、 6 cm^{-3} 未満の値としたことを特徴とする有機エレクトロ 50 た後に形成される。

ルミネッセンス素子。

【請求項9】 請求項1~請求項8のいずれか一つの請求項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において

前記無機非縮退半導体層が、Inを主成分として含む酸化物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】この発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、「有機EL素子」とも称する。)に関する。さらに詳しくは、民生用および工業用の表示機器(ディスプレイ)あるいはプリンターヘッドの光源等に用いて好適な有機EL素子に関する。

[0002]

20

【従来の技術】従来の有機EL素子の一例が、文献1:「特開平1-312873号公報」、文献2:「特開平2-207488号公報」、文献3:「特開平5-41285号公報」および文献4:「特開平6-119973号公報」にそれぞれ開示されている。これらの文献に開示の有機EL素子は、正孔注入層または電子注入層としての無機半導体層と有機発光層とを積層した構造を有している。そして、有機層よりも劣化の少ない無機半導体層を用いることにより、素子の寿命を向上させている。

【0003】また、文献1においては無機半導体層の材料として、例えば、非晶質のSi_{1-x} C_x で表されるII I-V族やII-V族の非結晶質材料やCuI、CuS、GaAsおよびZnTeなどの結晶質材料が用いられている。また、文献3および文献4においては、無機半導体層の材料として、Cu₂ Oをはじめとする結晶質の酸化物半導体材料を用いる例が開示されている。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の文献1および文献2に開示の有機EL素子において、Culなどの結晶質の材料を用いた場合には、通常多結晶の無機半導体層が形成される。多結晶の無機半導体層の表面は、平坦性が悪く、50nm程度以上の凹凸がある。このため、多結晶の無機半導体層上に有機発光層の薄膜を形成した場合、無機半導体層の表面の凸部が、薄膜を突き抜けてしまう場合がある。その場合、無機半導体層と有機発光層上の電極とが短絡して、リーク電流が発生する。また、短絡しなくとも凸部に電界集中が発生するため、リーク電流が発生しやすい。このため、従来の有機EL素子には、発光効率が低下するという問題点があった。

【0005】なお、無機半導体層を形成する際には、有機発光層の耐熱温度よりも高い温度(200℃以上)となる。このため、有機発光層は、無機半導体層を形成した後に形成される。

【0006】また、文献1および文献2に開示の有機E L素子において用いられているSi,x Cx の非晶質材 料のエネルギーギャップは、2.6eVよりも小さい。 これに対して、アルミニウム錯体やスチルベン誘導体と いった発光体を含む有機発光層のエネルギーギャップ は、2.6 e V よりも大きい。その結果、有機発光層で 生成された励起状態は、無機半導体層へエネルギー移動 して失活しやすい。このため、有機EL素子の発光効率 が低下するという問題があった。

【0007】また、非晶質材料として、シリコン系の材 10 料(α-Si、α-SiC)を用いた場合、ダングリン グボンドによる局所準位が、エネルギーバンドギャップ 中に10¹⁷ c m⁻³以上存在する。このため、たとえバン ドギャップエネルギーが大きくても、この局在準位のた め励起状態が失活する。このため、有機EL素子の発光 効率が低下するという問題があった。

【0008】また、上述の文献3および文献4において 用いられるCu、Oなどの酸化物半導体は結晶質であ る。Си、Оなどの酸化物半導体は、高温で焼成される ため、通常多結晶となる。この場合も、文献1および文 20 献2の場合と同様に、表面の凹凸のためにリーク電流が 発生して、発光効率が低下するという問題点があった。 【0009】本発明は、上記の問題にかんがみてなされ たものであり、発光効率の良い有機EL素子の提供を目 的とする。

[0010]

【課題を解決するための手段】この目的の達成を図るた め、本発明の有機EL素子によれば、第1電極層、無機 非縮退半導体層、発光層を含む一層以上の有機層および 第2電極層を順次に積層した構造を有し、無機非縮退半 導体層は、非晶質性材料または微結晶材料を含み、か つ、有機発光層のバンドギャップエネルギーよりも大き なバンドギャップエネルギーを有することを特徴とす

【0011】このように、この発明の有機EL素子によ れば、無機非縮退半導体層が非晶質材料または微結晶材 料を含む。その結果、無機非縮退半導体層の表面が平坦 となる。その結果、表面の凹凸に起因するリーク電流の 発生の防止を図ることができる。このため、発光効率の 向上を図ることができる。

【0012】また、この発明の有機EL素子によれば、 無機非縮退半導体層のバンドギャップエネルギーを、有 機発光層のバンドギャップエネルギーよりも大きくし た。その結果、有機発光層で生成された励起状態が、無 機非縮退半導体層へエネルギー移動して失活することの 低減を図ることができる。このため、発光効率の向上を 図ることができる。

【0013】また、この発明の有機EL素子において、 好ましくは、無機非縮退半導体層のバンドギャップエネ

のが良い。前述したように、アルミニウム錯体やスチル ベン誘導体を含む有機発光層のエネルギーギャップは、 6 e V よりも大きい。このため、無機非縮退半導体 層のバンドギャップエネルギーを2.7eV以上とすれ、 ば、励起状態の失活の低減を図ることができる。

【0014】また、この発明の有機EL素子において、 好ましくは、無機非縮退半導体層を、正孔伝導性とする のが良い。すなわち、無機非縮退半導体層は、正孔注入 層として機能しても良い。

【0015】また、この発明の有機EL素子において、 好ましくは、無機非縮退半導体層を、電子伝導性とする のが良い。すなわち、無機非縮退半導体層は、電子注入 層として機能しても良い。

【0016】また、この発明の実施にあたり、無機非縮 退半導体層を、Ba(バリウム)、Ca(カルシウ ム)、Sr(ストロンチウム)、Yb(イッテルビウ ム)、Al (アルミニウム)、Ga (ガリウム)、In (インジウム)、Li(リチウム), Na(ナトリウ ム)、Cd(カドミウム)、Mg(マグネシウム)、S i (ケイ素)、Ta (タンタル)、Sb (アンチモン) および Zn (亜鉛)の元素うちのいずれか1つ以上の元 素含む酸化物または酸化窒化物を主成分とすると良い。 【0017】また、この発明の実施にあたり、無機非縮 退半導体層を、InおよびZn、In、ZnおよびA 1、A1、ZnおよびSb、In、ZnおよびYbなら びにIn、ZnおよびTaの組み合わせの元素のうち、 いずれかの組み合わせの元素を含む、酸化物または酸化 窒化物とすると良い。

【0018】また、この発明において、無機非縮退半導 30 体層中のキャリア濃度を、101°cm-3~1012cm-3 の範囲内の値とすると良い。このように、無機非縮退半 導体層中のキャリア濃度を低くすれば、無機半導体が有 機発光層中で生成した励起状態と相互作用をする可能性 が低くなる。その結果、発光効率の低下を回避すること ができる。

【0019】また、この発明において、無機非縮退半導 体層中の局在準位の密度を、1017cm-3未満とすると 良い。このように、局在準位の密度を1017cm-3未満 とすれば、この局在準位による励起状態の失活の低減を 図ることができる。

【0020】また、この発明において、無機非縮退半導 体層をは、Inを主成分として含む酸化物を材料とする と良い。

[0021]

` 40

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、この発明 の実施の形態について説明する。なお、参照する図面 は、この発明が理解できる程度に各構成成分の大きさ、 形状および配置関係を概略的に示してあるに過ぎない。 したがって、この発明は図示例にのみ限定されるもので ルギーを2.7eV以上6eV以下の範囲内の値とする 50 はない。また、図面中、断面を表すハッチングを一部省 略する。

【0022】まず、図1を参照して、この実施の形態の 有機EL素子100の構造について説明する。この有機 EL素子100は、第1電極層としての下部電極10、 無機非縮退半導体層 1 2 、有機発光層 1 4 および第2電 極層としての対向電極16を順次に積層した構造を有す る。

【0023】そして、この無機非縮退半導体層12は、 非晶質材料または微結晶材料を含む。このように、無機 非縮退半導体層12を非晶質材料または微結晶材料でも って形成すれば、その表面は平坦となる。その結果、表 面の凹凸に起因するリーク電流の発生を防止することが できる。このため、発光効率が向上する。なお、無機半 導体の状態(例えば、非晶質状態や微結晶状態)は、例 えば、X線解析法により検出することができる。

【0024】その上、この無機非縮退半導体層12は、 有機発光層のバンドギャップエネルギーよりも大きなバ ンドギャップエネルギーを有する。具体的には、無機非 縮退半導体層12のバンドギャップエネルギーを2.7 eV~6eVの範囲内の値とすると良い。

【0025】とのように、、無機非縮退半導体層のバン ドギャップエネルギーを大きくすれば、有機発光層14 で生成された励起状態が、無機非縮退半導体層12へエ ネルギー移動して失活することを防ぐことができる。こ のため、発光効率が向上する。なお、バンドギャップエ ネルギーは、例えば、透過光の吸収端波長を測定するこ とにより求めることができる。

【0026】また、無機非縮退半導体層12に正孔伝導 性を持たせて、無機非縮退半導体層12を正孔注入層す ることができる。その場合、下部電極10を陽極とし、 対向電極16を陰極とする。

【0027】また、無機非縮退半導体層12に電子伝導 性を持たせて、無機非縮退半導体層12を電子注入層と することもできる。その場合、下部電極10を陰極と し、対向電極16を陽極とする。

【0028】また、この発明の実施にあたり、無機非縮 退半導体層12は、例えば、Yb(イッテルビウム)、 Al (アルミニウム)、Ga (ガリウム)、In (イン ジウム)、Zn(亜鉛)、Cd(カドミウム)、Mg (マグネシウム)、Si(ケイ素)、Ta(タンタ ル)、Sb(アンチモン)およびZn(亜鉛)の元素う ちのいずれか 1 つ以上の元素含む酸化物または酸化窒化 物を主成分とすると良い。

【0029】具体的には、酸化物または酸化窒化物とし ては、例えば、InおよびZnの組み合わせ、Al、Z nおよびSbの組み合わせ、In、ZnおよびYbの組 み合わせ、ならびに、In、ZnおよびTaの組み合わ せの元素のうち、いずれかの組み合わせの元素を含む、 酸化物または酸化窒化物とすると良い。

【0030】また、この実施の形態では、無機非縮退半 50 を有し、透明である。

導体層12中のキャリア濃度を、101°c m-1~1012 cm⁻"の範囲内の値とする。このように、キャリア濃度 を低くすれば、発光効率の低下を回避することができ

【0031】これに対して、キャリア濃度が高い無機半 導体、例えばキャリア濃度が1015よりも高い縮退半導 体を用いた場合、キャリアと、有機発光層で生成した励 起状態とが相互作用して、発光効率を低下させてしま う。なお、キャリア濃度は、例えば、ホール効果を用い て測定することができる。

【0032】また、この実施の形態では、無機非縮退半 導体層 1 2 中の局在準位の密度を、1017 c m-3未満と する。このように、局在準位の密度を 1 0 ¹ ′ c m - ³ 未満 の値とすれば、この局在準位による励起状態の失活の低 減を図ることができる。なお、局在準位の密度は、無機 非縮退半導体の電流-電圧-静電容量の関係を調べるこ とにより測定することができる。また、有機発光層は、 正孔伝導性を有することが望ましい。

[0033]

20

【実施例】[実施例1]次に、この発明の実施例1につ いて説明する。実施例1の有機EL素子では、下部電極 を透明電極とした。実施例1の有機EL素子を製造する にあたっては、まず、厚さ1mm、25mm×75mm のガラス基板上に、100mmの厚さのITO膜を製膜 する。このガラス基板とITO膜とを併せて基板とす る。続いて、この基板をイソプロビルアルコールで超音 波洗浄する。更に、基板をN,(窒素ガス)雰囲気中で 乾燥させた後、UV(紫外線)およびオゾンを併用して3 0分間洗浄した。実施例1では、この下部電極を陽極と する。 30

【0034】次に、この基板を日本真空社製の蒸着・ス バッタ装置のチャンバに設置した。そして、ITO膜上 **に無機非縮退半導体層をスパッタリング(ICNS)に** て製膜した。このスパッタリングにあたっては、InZ 〇、、ZnOおよびA1、〇、の焼結体をターゲットと した。ただし、In、ZnおよびAlに対するInの原 子数比を一例として0.6とした。また、In、Znぉ よびA1に対するA1の原子数比を―例として0.1と した。

【0035】また、スパッタリングにあたっては、チャ ンバ中に、アルゴンガスと酸素ガスを、(アルゴンガ ス)/(酸素ガス)の体積比が2.0となるように導入 した。そして、スパッタリングにあたっての条件は、チ ャンバの真空度を3×10⁻¹Pa、出力を50W、RF 周波数を13.56MHz、カソード印加電圧を400 Vとした。

【0036】実施例1では、無機非縮退半導体層とし て、In-Zn-AI-Oからなる酸化物層を200n mの厚さに蒸着した。なお、この酸化物は、正孔伝導性

` 40

【0037】続いて、無機非縮退半導体層上に、有機発 光層として、電子輸送性の有機化合物である8-ヒドロ キシキノリンA 1 錯体 (Al q 錯体) を抵抗加熱により 60 n m の厚さに蒸着した。

【0038】さらに、有機発光層上に、対向電極とし て、Al:Li合金を抵抗加熱により200nmの厚さ に蒸着した。実施例1では、この対向電極を陰極とす る。以上の工程を経て、実施例1の有機EL素子を形成 した。

【0039】実施例1における無機非縮退半導体層のバ 10 ンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すように、 2. 9 e V であった。バンドギャップエネルギーの測定 にあたっては、無機非縮退半導体層を構成する酸化物の 透過スペクトルを測定し、その吸収端の波長に相当する エネルギーを求めた。

【0040】また、無機非縮退半導体層の比抵抗を測定 したところ、1×10Ω・cmであった。また、無機非 縮退半導体層をX線回折で測定したところ、無機非縮退 半導体層の状態は非晶質であった。

【0041】そして、下部電極と対向電極との間に6V の電圧を印加して、素子を定電圧駆動した。このときの 初期輝度は、100cd/m゚であり、発光効率は1. 21m/Wであった。また、7.5Vの電圧を印加した 駆動したときの初期輝度は、170cd/m゚であっ た。そして、半減寿命は、750時間であった。なお、 半減寿命とは、輝度が、初期輝度の半値になるまでに要 する時間をいう。

【0042】[実施例2]次に、この発明の実施例2に ついて説明する。実施例2の有機EL素子の構造は、実 施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施例2に おいては、無機非縮退半導体層として、In-Zn-S i-Oからなる酸化物の層をスパッタリングにより形成 した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明で ある。

【0043】スパッタリングにあたっては、In、Zn およびSiに対するІnの原子数比を0.57~0.6 の範囲内の値とした。また、In、ZnおよびSiに対 するSiの原子数比を0、1~0、23の範囲内の値と した。その他のスパッタリングの条件は、実施例1と同 一条件とした。

【0044】実施例2における無機非縮退半導体層のバ ンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すように、 2. 9 e V であった。また、比抵抗は、1×10°Ω・ cmであった。また、無機非縮退半導体層の状態は、非 晶質であった。そして、7.5Vの電圧を印加して定電 圧駆動したときの発光効率は1.21m/Wであった。 また、半減寿命は、800時間であった。

【0045】[実施例3]次に、この発明の実施例3に ついて説明する。実施例3の有機EL素子の構造は、実 おいては、無機非縮退半導体層として、In-Zn-M g-〇からなる酸化物の層をスパッタリングにより形成 した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明で ある。

【0046】スパッタリングにあたっては、In、Zn およびMgに対する1nの原子数比を0.57~0.6 の範囲内の値とした。また、In、ZnおよびMgに対 するMgの原子数比を0.1~0.23の範囲内の値と した。その他のスパッタリングの条件は、実施例1と同 一条件とした。

【0047】実施例3における無機非縮退半導体層のバ ンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すように、 3. 0 e V であった。また、比抵抗は、2×10Ω·c mであった。また、無機非縮退半導体層の状態は、微結 晶(マイクロクリスタル)であった。そして、7.5V の電圧を印加して定電圧駆動したときの発光効率は1. 51m/♥であった。また、半減寿命は、1200時間 であった。

【0048】 [実施例4]次に、この発明の実施例4に ついて説明する。実施例4の有機EL素子の構造は、実 施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施例4に おいては、無機非縮退半導体層として、In-Zn-Y b-Oからなる酸化物の層をスパッタリングにより形成 した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明で

【0049】スパッタリングにあたっては、1n、2n およびYbに対するInの原子数比を0.57~0.6 範囲内の値とした。また、In、ZnおよびYbに対す るYbの原子数比を0.1~0.23の範囲内の値とし 30 た。その他のスパッタリングの条件は、実施例1と同一 条件とした。

【0050】実施例4における無機非縮退半導体層のバ ンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すように、 3. 1 e V であった。また、比抵抗は、3×10⁻¹Ω・ cmであった。また、無機非縮退半導体層の状態は、非 晶質であった。そして、7.5Vの電圧を印加して定電 圧駆動したときの発光効率は1.01m/Wであった。 また、半減寿命は、650時間であった。

【0051】[実施例5]次に、この発明の実施例5に ついて説明する。実施例2の有機EL素子の構造は、実 施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施例2に おいては、無機非縮退半導体層として、In-Ga-S i-Oからなる酸化物の層をスパッタリングにより形成 した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明で ある。

【0052】スパッタリングにあたっては、In、Ga およびSiに対するInの原子数比を0.57~0.6 の範囲内の値とした。また、In、GaおよびSiに対 するSiの原子数比を0.1~0.23の範囲内の値と 施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施例3に 50 した。その他のスパッタリングの条件は、実施例1と同

一条件とした。

【0053】実施例5における無機非縮退半導体層のバ ンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すように、 3. 0 e V であった。また、比抵抗は、3×10⁻²Ω・ cmであった。また、無機非縮退半導体層の状態は、微 結晶であった。そして、7.5Vの電圧を印加して定電 圧駆動したときの発光効率は0.91m/₩であった。 また、半減寿命は、700時間であった。

9

【0054】 [実施例6] 次に、この発明の実施例6に ついて説明する。実施例6の有機EL素子の構造は、実 施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施例6に おいては、無機非縮退半導体層として、In-Ga-A 1-〇からなる酸化物の層をスパッタリングにより形成 した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明で ある。

【0055】スパッタリングにあたっては、In、Ga およびA1に対するInの原子数比を0.57~0.6 の範囲内の値とした。また、In、GaおよびAlに対 するA1の原子数比を0.1~0.23の範囲内の値と した。その他のスパッタリングの条件は、実施例1と同 20 一条件とした。

【0056】実施例6における無機非縮退半導体層のバ ンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すように、 2.9eVであった。また、比抵抗は、 $1 \times 10 \Omega \cdot c$ mであった。また、無機非縮退半導体層の状態は、微結 晶であった。そして、7.5Vの電圧を印加して定電圧 駆動したときの発光効率は1.31m/Wであった。ま た、半減寿命は、720時間であった。

【0057】 [実施例7] 次に、この発明の実施例2に ついて説明する。実施例2の有機EL素子の構造は、実 施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施例2に おいては、無機非縮退半導体層として、In-Zn-T a-〇からなる酸化物の層をスパッタリング形成した。 なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透明である。 [0058] スパッタリングにあたっては、In、Zn およびTaに対するInの原子数比を0.57~0.6 の範囲内の値とした。また、In、ZnおよびTaに対 するTaの原子数比を0.1~0.23の範囲内の値と した。その他のスパッタリングの条件は、実施例1と同 一条件とした。

【0059】実施例7における無機非縮退半導体層のバ ンドギャップエネルギーは、下記の表 1 に示すように、 22. 8 e V であった。また、比抵抗は、7×10Ω・ cmであった。また、無機非縮退半導体層の状態は、非 晶質であった。そして、7.5Vの電圧を印加して定電 圧駆動したときの発光効率は1.21m/Wであった。 また、半減寿命は、450時間であった。

【0060】[実施例8]次に、この発明の実施例8に ついて説明する。実施例8の有機EL素子の構造は、実 施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施例8に 50 1について説明する。実施例11の有機EL素子の構造

おいては、無機非縮退半導体層として、「n-Zn-S i-O-Nからなる酸化物の層をスパッタリングにより 形成した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透 明である。

【0061】実施例8における無機非縮退半導体層のバ ンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すように、 3. 1 e V であった。また、比抵抗は、7×10°Ω・ cmであった。また、無機非縮退半導体層の状態は、非 晶質であった。そして、7.5Vの電圧を印加して定電 10 圧駆動したときの発光効率は1.41m/Wであった。 また、半減寿命は、2000時間であった。

【0062】[実施例9]次に、この発明の実施例9に ついて説明する。実施例9の有機EL素子の構造は、実 施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施例9に おいては、無機非縮退半導体層として、In-Zn-A 1-O-Nからなる酸化物の層をスパッタリングにより 形成した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有し、透 明である。

【0063】実施例9における無機非縮退半導体層のバ ンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すように、 3. 1 e V であった。また、比抵抗は、8 × 1 0 ¹ Ω · cmであった。また、無機非縮退半導体層の状態は、非 晶質であった。そして、7.5Vの電圧を印加して定電 圧駆動したときの発光効率は1.61m/Wであった。 また、半減寿命は、1500時間であった。

【0064】[実施例10]次に、との発明の実施例1 Oについて説明する。実施例10の有機EL素子の構造 は、実施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施 例10においては、対向電極を、A1:Liの代わり に、A1で形成した。A1は、仕事関数が4.0eV以 上あるので、耐久性が高い。

【0065】また、実施例10においては、無機非縮退 半導体層として、In-Zn-Ba-Oからなる酸化物 の層をスパッタリングにより形成した。なお、この酸化 物は、正孔伝導性を有し、透明である。スパッタリング にあたっては、In、ZnおよびBaに対するInの原 子数比を0.57~0.6の範囲内の値とした。また、 In、ZnおよびBaに対するBaの原子数比を0.1 ~0.23の範囲内の値とした。また、スパッタリング の出力を20 ₩とした。その他のスパッタリングの条件 は、実施例1と同一条件とした。

【0066】実施例10における無機非縮退半導体層の バンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すよう に、3.0eVであった。また、比抵抗は、4×10-2 Ω·cmであった。また、無機非縮退半導体層の状態 は、非晶質であった。そして、7.5Vの電圧を印加し て定電圧駆動したときの発光効率は2.11m/Wであ った。また、半減寿命は、3200時間であった。 【0067】[実施例11]次に、この発明の実施例1

` 40

(7)

は、実施例10の素子の構造と同様である。ただし、実 施例11においては、無機非縮退半導体層として、In - 2 n - Sr - Oからなる酸化物の層をスパッタリング により形成した。なお、この酸化物は、正孔伝導性を有 し、透明である。

【0068】スパッタリングにあたっては、In、Zn およびSrに対するInの原子数比を0.57~0.6 の範囲内の値とした。また、In、ZnおよびSrに対 するSrの原子数比を0. 1~0. 23の範囲内の値と した。その他のスパッタリングの条件は、実施例1と同*10

* 一条件とした。

【0069】実施例11における無機非縮退半導体層の バンドギャップエネルギーは、下記の表1に示すよう に、2.8 e V であった。また、比抵抗は、3×10-2 Q·cmであった。また、無機非縮退半導体層の状態 は、非晶質であった。そして、7.5 Vの電圧を印加し て定電圧駆動したときの発光効率は2. 4 lm/Wであ った。また、半減寿命は、4000時間であった。 [0070]

							
実施例	酸化物	比抵抗 (Ω·cm)	1 111-{1 77	状態	幼 ² (&n/vv)	半減寿命 (時間)	
1	In - Zn - Al - O	1 × 10	2.9	非晶質	1.2	750	ſ
2	in – Zn – Si – O	1 × 10 ²	2.9	非晶質	1.2	800	
3	In – Zn – Mg – O	2 × 10	3.0	微結晶	1.5	1200	
4	In – Zn – Yb – O	3 × 10 ⁻¹	3.1	非晶質	1.0	650	
5	In - Ga - Si - O	3 × 10 ⁻²	3.0	微結晶	0.9	700	
6	ln − Ga − Al − O	1 × 10	2.9	微結晶	1.3	720	
7	In - Zn - Ta - O	7 × 10	2.8	非晶質	1.2	450	ĺ
8	In - Zn - Si - O - N	7 × 10 a	3.1	非品質	1.4	2000	
9	In - Zn - Al - O - N	8 × 10 ²	8.1	非晶質	1.6	1500	
10	In - Zn - Ba - O	4 × 10 ⁻²	3.0	非晶質	2.1	3200	
11	In - Zn - Sr - O	3 × 10 ⁻²	2.8	非品質	2.4	4000	
		. ,					

【0071】[実施例12]次に、この発明の実施例1 2について説明する。実施例12の有機EL素子の構造 は、実施例1の素子の構造と同様である。ただし、実施 30 例12においては、有機発光層として、下記の(1)式※

※に示すPAVBiを用いた。このPAVBiは、正孔伝 導性を有する。

[0072]

[化1]

$$\left(\bigcirc -N -\bigcirc -C = C -\bigcirc -\bigcirc -C = C -\bigcirc -C -\bigcirc -C = C -\bigcirc -C = C -\bigcirc -C -\bigcirc -C = C -\bigcirc -C -\bigcirc -C = C -\bigcirc -C -\bigcirc -C$$

【0073】そして、印加電圧5Vで定電圧駆動したと きの初期輝度は210cd/m²であり、発光効率は 2. 31m/Wであった。また、半減寿命は、1300 時間であった。また、発光光の色は、青緑色であった。 40 【0074】なお、従来は、PAVBiの有機発光層 と、オキサジアゾール誘導体の電子注入層とを組み合わ せて用いた例が知られている。この組み合わせでは、発 光効率は髙くなるが、寿命が50時間と極めて短い。 【0075】(参考例)次に、この発明の参考例につい て説明する。参考例の有機EL素子の構造は、実施例1 2の素子の構造と同様である。ただし、参考例において は、無機非縮退半導体層としてのIn-Zn-Si-O

を除去している。

【0076】そして、5 Vの電圧を印加して定電圧駆動 したときの初期輝度は180cd/m'であり、発光効 率は2.01m/Wであった。また、半減寿命は、80 0時間であった。

【0077】(比較例1)次に、比較例1について説明 する。比較例1の有機EL素子の構造は、実施例1の構 造と同様である。ただし、比較例1では、無機非縮退半 導体層の代わりに、有機正孔注入材である下記の(2) 式に示すTPDを用いた。

[0078]

【化2】

【0079】そして、6.5Vの電圧を印加して定電圧 駆動したときの初期輝度は130cd/m゚ であった が、半減寿命はわずか120時間であった。

【0080】(比較例2)次に、比較例2について説明 する。比較例2の有機EL素子の構造は、実施例1の構 10 造と同様である。ただし、比較例1では、無機非縮退半 導体層として、正孔伝導性のマイクロクリスタルS i

(P-μC-Si)層を、プラズマCVD法により、厚 さ30nmで製膜した。

【0081】製膜にあたっては、プラズマCVD装置を 用いて、RF出力を800W、基板温度を300℃、圧 力を20mTorrとし、導入ガスとしてSiH. /H , /B, H。(6000ppm)を導入した。

【0082】比較例2における無機非縮退半導体層のバ ンドギャップエネルギーは、2.3 e V であった。ま た、比抵抗は、1×10°Ω・cmであった。そして、 6 V の電圧を印加して定電圧駆動したときの初期輝度は 120cd/m²であり、輝度は10cd/m²であり、 発光効率はわずか0.21m/Wであった。また、半減 寿命はわずか10時間であった。

【0083】比較例1および比較例2と、実施例1とを 比較すると、無機半導体は、正孔伝導に対する安定性 が、有機化合物に比べてはるかに高いことが分かる。さ らに、バンドギャップエネルギーの大きな無機非縮退半 導体層は、電子障壁性を有し、かつ、正孔伝導に対する 30 10 第1電極層、下部電極 安定性が高いことが分かる。

【0084】(比較例3)次に、比較例3について説明 する。比較例3の有機EL素子の構造は、実施例1の構 造と同様である。ただし、比較例3では、無機非縮退半*

*導体層として、InZnOを用いている。InZnOの キャリア濃度は、10°°cm-3である。また、比抵抗 は、5×10⁻¹Ω·cmと小さい。

【0085】そして、6Vの電圧を印加して定電圧駆動 したときの発光効率は、わずか0.251m/Wであっ た。発光効率が低い理由は、無機非縮退半導体層のキャ リア濃度が高いためであると考えられる。

[0086]

【発明の効果】以上、詳細に説明した様に、この発明に よれば、無機非縮退半導体層を非晶質材料または微結晶 材料でもって形成したので、表面の凹凸に起因するリー ク電流の発生の防止を図ることができる。このため、発 光効率の向上を図ることができる。

【0087】また、この発明によれば、無機非縮退半導 20 体層のバンドギャップエネルギーを、有機発光層のバン ドギャップエネルギーよりも大きくした。その結果、有 機発光層で生成された励起状態が、無機非縮退半導体層 ヘエネルギー移動して失活することの低減を図ることが できる。このため、発光効率の向上を図ることができ る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の第1の実施の形態の説 明に供する断面図である。

【符号の説明】

- 12 無機非縮退半導体層
- 14 有機発光層
- 16 第2電極層、対向電極
- 100 有機EL素子

[図1]

